

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT (Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 15 MAY 2006

WIPO

PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000055228	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/014588	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 22.12.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23.12.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK INV. C07C209/16		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.



2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  21.10.2005	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  12.05.2006
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Kleidernigg, O  Tel. +49 89 2399-2143 

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

**Beschreibung, Seiten**

1-21 in der ursprünglich eingereichten Fassung

**Ansprüche, Nr.**

1-23 eingegangen am 21.10.2005 mit Telefax

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- |                                |   |
|--------------------------------|---|
| 1. Feststellung                |   |
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-23<br>Nein: Ansprüche   |
| Erfinderische Tätigkeit (IS)   | Ja: Ansprüche 1-23<br>Nein: Ansprüche   |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-23<br>Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

**siehe Beiblatt**

**ad Punkt V**

- D1: EP-A-0 211 552 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 25. Februar 1987 (1987-02-25)
- D2: CA-A1-1 242 221 (ROHM AND HAAS COMPANY) 20. September 1988 (1988-09-20)
- D3: EP-A-0 101 254 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY P.L.C) 22. Februar 1984 (1984-02-22)
- D4: US-A-4 690 903 (CHEN ET AL) 1. September 1987 (1987-09-01)
- D5: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 010, Nr. 245 (C-368), 22. August 1986 (1986-08-22) & JP 61 074568 A (K F ENG KK), 16. April 1986 (1986-04-16)

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Ethylamins durch Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin in Gegenwart von Wasserstoff und eines Heterogenkatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man ein biochemisch hergestelltes Ethanol (Bioethanol) einsetzt, in welchem zuvor durch In-Kontakt-Bringen mit einem Adsorber Schwefel und/oder schwefelige Verbindungen abgereichert wurden, wobei es sich bei dem Adsorber um ein Kieselgel, ein Aluminiumoxid, einen Zeolith, eine Aktivkohle oder ein Kohlenstoffmolsieb handelt und der Adsorber ein oder mehrere Übergangsmetalle, in elementarer oder kationischer Form, aus den Gruppen VIII und/oder IB des Periodensystems enthält.

D1 (vgl. im ISR zitierte Passagen) stellt den nächstliegenden Stand der Technik dar und unterscheidet sich vom Gegenstand des Anspruchs 1 dadurch, daß das Ethanol vor der Reaktion nicht mit einem Adsorber, bei dem es sich um ein Kieselgel, ein Aluminiumoxid, einen Zeolith, eine Aktivkohle oder ein Kohlenstoffmolsieb handelt und der Adsorber ein oder mehrere Übergangsmetalle, in elementarer oder kationischer Form, aus den Gruppen VIII und/oder IB des Periodensystems enthält, handelt, in Kontakt gebracht wurde.

D2 (vgl. im ISR zitierte Passagen) und D3 (vgl. im ISR zitierte Passagen) offenbaren Verfahren zur Reinigung und Isolierung von Ethanol, das durch ein biochemisches Verfahren hergestellt wurde.

Als technisches Problem wird die Bereitstellung eines weiteren Verfahren zur Herstellung von Ethylaminen angesehen.

Die Lösung wird in Anspruch 1 dargelegt und betrifft die Schwefelabreicherung des Bioethanols mittel In-Kontakt-Bringen mit einem Adsorber.

Es ist für den Fachmann ausgehend vom nächstliegenden Stand der Technik alleine genommen oder in Kombination mit D2 oder D3 nicht direkt ableitbar für die Schwefelabreicherung einen Adsorber zu verwenden, bei dem es sich um ein Kieselgel, ein Aluminiumoxid, einen Zeolith, eine Aktivkohle oder ein Kohlenstoffmolsieb handelt und der Adsorber ein oder mehrere Übergangsmetalle, in elementarer oder kationischer Form, aus den Gruppen VIII und/oder IB des Periodensystems enthält.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Ethylamins durch Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin in Gegenwart von Wasserstoff und eines Heterogenkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein biochemisch hergestelltes Ethanol (Bio-Ethanol) einsetzt, in welchem zuvor durch In-Kontakt-Bringen mit einem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen abgereichert wurden, wobei es sich bei dem Adsorber um ein Kieselgel, ein Aluminiumoxid, einen Zeolith, eine Aktivkohle oder ein Kohlenstoffmolsieb handelt und der Adsorber ein oder mehrere Übergangsmetalle, in elementarer oder kationischer Form, aus den Gruppen VIII und/oder IB des Periodensystems enthält.
2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch zur Herstellung von Mono-, Di- und/oder Triethylamin durch Umsetzung des Ethanols mit Ammoniak.
3. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man ein fermentativ hergestelltes Ethanol einsetzt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Ethanol einsetzt, in welchem zuvor durch In-Kontakt-Bringen mit einem Adsorber  $C_{2-10}$ -Dialkylsulfide,  $C_{2-10}$ -Dialkylsulfoxide, 3-Methylthio-1-propanol und/oder S-haltige Aminosäuren abgereichert wurden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Ethanol einsetzt, in welchem zuvor durch In-Kontakt-Bringen mit einem Adsorber Dimethylsulfid abgereichert wurde.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Zeolith um einen Zeolith aus der Gruppe natürliche Zeolithe, Faujasit, X-Zeolith, Y-Zeolith, A-Zeolith, L-Zeolith, ZSM 5-Zeolith, ZSM 8-Zeolith, ZSM 11-Zeolith, ZSM 12-Zeolith, Mordenit, beta-Zeolith, Pentasil-Zeolith, Metal Organic Frameworks (MOF) und Mischungen hiervon, die ionenaustauschbare Kationen aufweisen, handelt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Zeolith ein molares  $SiO_2/Al_2O_3$ -Verhältnis im Bereich von 2 bis 100 aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Kationen des Zeoliths ganz oder teilweise gegen Metallkationen ausgetauscht sind.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber Silber und/oder Kupfer enthält.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Adsorber 0,1 bis 75 Gew.-% des Metalls bzw. der Metalle enthält.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber bei einer
- 10 Temperatur im Bereich von 10 bis 200°C erfolgte.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber bei einem Absolutdruck im Bereich von 1 bis 200 bar erfolgte.
- 15 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen um  $\geq 90$  Gew.-% (berechnet S) abgereichert wurden.
- 20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass durch das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen um  $\geq 95$  Gew.-% (berechnet S) abgereichert wurden.
- 25 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass durch das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen um  $\geq 98$  Gew.-% (berechnet S) abgereichert wurden.
- 30 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen auf  $< 2$  Gew.-ppm (berechnet S) abgereichert wurden.
- 35 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass durch das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen auf  $< 1$  Gew.-ppm (berechnet S) abgereichert wurden.
- 40 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass durch das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber Schwa-

fel und/oder schwefelhaltige Verbindungen auf  $< 0,1$  Gew.-ppm (berechnet S) abgereichert wurden.

- 5 19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vorherige In-Kontakt-Bringen des Ethanol mit dem Adsorber in Abwesenheit von Wasserstoff durchgeführt wurde.
- 10 20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Ethanol zuvor in flüssiger Phase mit dem Adsorber in Kontakt gebracht wurde.
- 15 21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung des Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis  $300^{\circ}\text{C}$  durchführt.
- 20 22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung des Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin in der Flüssigphase bei Drücken im Bereich von 5 bis 30 MPa oder in der Gasphase bei Drücken im Bereich von 0,1 bis 40 MPa durchführt.
- 25 23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Umsetzung des Ethanol mit Ammoniak, einem primären Amin oder einem sekundären Amin als Heterogenkatalysator einen Hydrier-/Dehydrierkatalysator einsetzt, der ein Metall der Gruppe VIII und/oder IB des Periodensystems enthält.